

# FORMING METHOD OF CATHODE RAY TUBE PANEL HAVING CONDUCTIVE FILM

**Patent number:** JP2000113811  
**Publication date:** 2000-04-21  
**Inventor:** ABE KEISUKE; SANADA YASUHIRO; HIROYA MANAMI; ISHIZEKI KENJI; MORIMOTO TAKESHI  
**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** H01J9/20; H01J29/88; H05K9/00  
- **european:**  
**Application number:** JP19990312951 19951020  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP2000113811

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form a conductive film having high efficiency by low-temperature heat treatment by coating fluid containing sols of Ru metallic fine particles to a cathode ray tube panel, heating it, forming a conductive film, and forming a film having the index of refraction lower than that of the conductive film on the connective film.

**SOLUTION:** Metal to be used to form a conductive film is Ru metal, and the Ru metal is used as fine particles. As metallic fine particles, metallic fine particles formed by evaporative condensation of metal or metallic fine particles formed by chemically reducing metallic salt are used. Coating fluid for forming the conductive film is prepared by uniformly dispersing Ru metallic fine particles to water or organic solvent in the form of sols. The coating fluid is applied on a base body so as to have the specified thickness after drying and heated to form the conductive film. A low reflection film is formed on the formed conductive film by making use of the interference action of light, and therefore, the index of refraction can be reduced.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-113811  
(P2000-113811A)

(43) 公開日 平成12年4月21日 (2000. 4. 21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 J 9/20 29/88		H 0 1 J 9/20 29/88	A
H 0 5 K 9/00		H 0 5 K 9/00	W

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-312951  
(62) 分割の表示 特願平7-295981の分割  
(22) 出願日 平成7年10月20日 (1995. 10. 20)

(71) 出願人 000000044  
旭硝子株式会社  
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
(72) 発明者 阿部 啓介  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内  
(72) 発明者 真田 恭宏  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内  
(72) 発明者 廣谷 真奈美  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電膜付きブラウン管パネルの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 低温熱処理により形成が可能な高性能導電膜を有するブラウン管パネルの形成方法の提供。

【解決手段】 Ru金属微粒子のゾルを含む塗布液をブラウン管パネルに塗布して加熱することを特徴とする導電膜付きブラウン管パネルの形成方法。また、導電膜上に、該導電膜より低屈折率の膜を形成することを特徴とする上記の導電膜付きブラウン管パネルの形成方法。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** Ru金属微粒子のゾルを含む塗布液をブラウン管パネルに塗布して加熱することを特徴とする導電膜付きブラウン管パネルの形成方法。

**【請求項2】** 導電膜上に、該導電膜より低屈折率の膜を形成することを特徴とする請求項1記載の導電膜付きブラウン管パネルの形成方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、導電膜付きブラウン管パネルを形成する方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** ブラウン管パネルは高電圧で動作するために、起動時または終了時にその表面に静電気が誘発される。この静電気によりブラウン管パネル表面にほこりが付着してコントラスト低下を引き起こしたり、ブラウン管パネルに直接手を触れた際に軽い電気ショックによる不快感を生じたりすることが多い。

**【0003】** 上述の現象を防止するために、ブラウン管パネル表面に帯電防止膜を付与する試みが種々検討され、例えば、特開昭63-76247号公報には、ブラウン管パネル表面を350℃程度に加熱し、該表面にCVD法により酸化スズおよび酸化インジウムなどの導電性酸化物層を設ける方法が開示されている。

**【0004】** しかし、この方法では成膜装置にコストがかかることに加え、ブラウン管パネル表面を高温に加熱するため、ブラウン管内の蛍光体の脱落を生じたり、寸法精度が低下するなどの問題があった。また、導電層に用いる材料としては酸化スズが最も一般的であるが、酸化スズの場合、低温処理では高性能な膜が得にくい欠点があった。

**【0005】** また、近年、電磁波の遮蔽も求められている。導電性塗膜をブラウン管パネル表面に介在させることにより、導電性塗膜に電磁波が当たり、塗膜内に渦電流を誘導して、この作用で電磁波を反射する。導電性塗膜は高い電界強度に耐え得る良導電性であることが必要であるが、それほどの良導電性の膜を得ることはさらに困難であった。

**【0006】** 一方、導電膜の製造法としては、例えば、特開平6-310058号公報などに記載されているように、ブラウン管パネル表面に金属塩と還元剤の混合液を塗布して導電膜を形成させる方法があるが、この方法では金属導電膜はガラス面にメッキされた状態となり、膜の強度が著しく弱く、かつ該導電膜を洗浄して副生成塩を除去する工程が必要となる問題があった。

**【0007】** また、低反射性導電膜のコーティング法による形成は、従来より光学機器においては言うまでもなく、民生用機器、特にTV、コンピュータ端末のCRTに関して数多くの検討がなされてきた。従来の方法は、例えば、特開昭61-118931号公報に記載のよう

に、ブラウン管パネル表面に防眩効果を持たせるために表面に微細な凹凸を有するSiO<sub>2</sub>層を付着させたり、フッ酸により表面をエッチングして凹凸を設けるなどの方法が採られてきた。しかし、これらの方法は、外部光を散乱させるノングレア処理と呼ばれ、本質的に低反射性層を設ける方法でないため、反射率の低減には限界があり、また、ブラウン管パネルなどにおいては、解像度を低下させる原因ともなっている。

**【0008】**

**【発明が解決しようとする課題】** 本発明は、従来技術が有していた上述の導電膜および低反射性導電膜の欠点を解消しようとするものであり、低温熱処理により形成が可能な高性能導電膜を有するブラウン管パネルの形成方法および低反射性導電膜を有するブラウン管パネルの形成方法を提供することを目的とする。

**【0009】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明は、Ru金属微粒子のゾルを含む塗布液をブラウン管パネルに塗布して加熱することを特徴とする導電膜付きブラウン管パネルの形成方法を提供する。本発明の特徴は、導電膜を形成するにあたり、金属微粒子をゾルの形で含有する塗布液を使用することであり、この塗布液を基体上に塗布して導電膜を形成させた場合、従来のメッキ膜とは異なり、微少な孔が導電膜中に導入される。

**【0010】** そして、当該導電膜の上にケイ素化合物を形成するシリコンアルコキシドの加水分解物を含有する塗布液を塗布した場合に、この孔にケイ素化合物が侵入し、膜強度が著しく向上する。また、本発明においては、金属塩と還元液からなる塗布液を使用する前記の従来法とは異なり、導電膜の形成時に副生成物が生成せず、導電膜とその上に形成される膜との間での膜強度の劣化も生じない。したがって本発明によれば、ブラウン管パネル面に、前述の問題点を解決した導電膜、または導電膜を少なくとも1層含む低反射性導電膜を形成できる。

**【0011】**

**【発明の実施の形態】** 次に発明の実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。本発明で導電膜を形成するために使用する金属は、Ru金属であり、Ru金属は微粒子として用いられる。金属微粒子としては、例えば、上記金属の蒸発凝縮により生成される金属微粒子、または上記金属の塩を化学還元することにより生成する金属微粒子が好適に使用される。

**【0012】** 本発明において化学還元による金属微粒子の生成に用いられる金属塩としては、例えば、ニトロソ硝酸ルテニウムなどの硝酸塩；塩化ルテニウム、塩化ルテニウムアンモニウム、塩化ルテニウムカリウム、塩化ルテニウムナトリウムなどの塩化物；酢酸ルテニウムなどの酢酸塩などが挙げられる。

**【0013】** 上記金属塩の還元剤としては、例えば、水

素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ナトリウム、水素化リチウムなどの水素化物や、ギ酸、シュウ酸、ホスフィン酸、ホスフィン酸ナトリウムなどの有機酸、無機酸、塩が使用できる。金属微粒子の還元析出法は、特に限定されないが、例えば、金属塩を水または有機溶媒に溶解させ、必要に応じアンモニアなどでpHを調整した後、還元剤を添加する方法が使用できる。この方法においては、金属塩の種類により反応温度を調整することが好ましい。生成した金属微粒子は、適宜洗浄および乾燥される。以上のようにして得られる金属微粒子の粉体体積抵抗は、 $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが好ましい。

【0014】導電性膜を形成するための塗布液は、Ru金属微粒子を水や有機溶媒などにゾルの形に均一に分散させることによって調製される。金属微粒子の粉末は、粒子径があまり大きいと分散しにくくなるため、平均粒径は $100\text{nm}$ 以下であることが好ましい。さらに好ましくは $5\sim 80\text{nm}$ である。また、金属微粒子の分散性向上のために、加熱、紫外線の照射、酸化剤への浸漬などにより金属微粒子の表面を一部酸化してもよい。塗布液中の金属微粒子の含有量は、特に限定されないが、通常は $0.05\sim 10$ 重量%程度であり、形成される導電膜が所定の厚さとなるように含有量を調整する。

【0015】塗布液の調製においては金属微粒子を水や有機溶媒などに均一に分散させることが重要である。そのためには、溶媒と金属微粒子との接触を容易ならしめるために十分な攪拌を行なうことが必要である。攪拌手段としては、例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ホモミキサーなどの市販の粉碎・分散機を使用できる。また、分散させる際には、 $20\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で加熱することもできる。溶媒の沸点以上で攪拌する場合には、加圧して液層が保持できるようにする。かくして、Ru金属微粒子がコロイド粒子として分散した水性ゾルまたはオルガノゾルが得られる。

【0016】本発明においては、水性ゾルをそのまま塗布液として用いることもできるが、基体に対する塗布性を増すために、金属微粒子を有機溶媒に分散させるか、または水性ゾルの水分を有機溶媒で置換して用いることもできる。

【0017】オルガノゾルの形成および上記の媒体の置換などに使用される有機溶媒としては、親水性有機溶媒が好ましく、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類；エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテルなどのエーテル類；2,4-ペンタジオン、ジアセトンアルコールなどのケトン類；乳酸エチル、乳酸メチルなどのエステル類などが挙げられる。

【0018】Ru金属微粒子が分散したゾルを含む塗布液には、液の粘度、表面張力、広がり性等を調整する点

から、 $\text{Si}(\text{OR})_y\cdot\text{R}'_{4-y}$  ( $y$ は3または4。R、R'はアルキル基。)などの加水分解性ケイ素化合物、またはその部分加水分解物を添加することもできる。金属微粒子に対して該ケイ素化合物は任意の割合で添加できるが、導電性および導電膜の強度を考慮すると、金属微粒子/ $\text{SiO}_2$ 換算の該ケイ素化合物(重量比)は $1/6\sim 10/1$ が好ましく、さらに好ましくは $1/4\sim 5/1$ 程度である。

【0019】また、塗布液には、導電膜の膜厚調整などのために、Sn、Sb、In、Zn、Ga、AlおよびRuからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を金属微粒子と同様なゾルの形で含有させることもできる。金属酸化物は金属微粒子に対して任意の割合で使用できるが、好ましい金属微粒子/金属酸化物(重量比)は $99/1\sim 60/40$ であり、さらに好ましくは $95/5\sim 70/30$ である。さらに、基体との濡れ性を向上させるために種々の界面活性剤を塗布液に添加できる。金属微粒子とともにケイ素化合物や金属酸化物などを含む場合の塗布液の濃度(固形分)は、 $0.05\sim 10$ 重量%程度が好ましい。

【0020】こうして得られた塗布液を基体上に、乾燥後に所定の厚さとなるように塗布し、加熱して導電膜を形成させる。導電膜の厚さは、特に限定されないが、通常は $50\sim 150\text{nm}$ 程度である。

【0021】塗布液を基体に塗布する方法は、特に限定されないが、例えば、スピンコート、ディップコート、スプレーコートなどの方法が好ましい。また、スプレーコート法を用いて表面に凹凸を形成し、防眩効果を付与してもよく、また、その上にシリカ被膜などのハードコートを設けてもよい。さらには、本発明における導電膜をスピンコートまたはスプレーコートのいずれかの方法で形成し、その上に上記のシリコンアルコキシドを含む溶液をスプレーコートして、表面に凹凸を有するシリカ被膜のノングレアコートを設けてもよい。

【0022】本発明におけるRu金属微粒子ゾルを含む塗布液に、低沸点溶媒を用いる場合には、室温での乾燥で均一な塗膜が得られるが、沸点が $100\sim 250^\circ\text{C}$ の範囲にある中～高沸点溶媒を用いる場合には、室温乾燥では溶媒が塗膜中に残留するため、加熱処理を行う。加熱温度の上限は基体であるブラウン管パネルの軟化点によって決定される。この点も考慮すると好ましい加熱温度範囲は $100\sim 500^\circ\text{C}$ である。

【0023】本発明においては、上記方法で形成した導電膜の上に、光の干渉作用を利用して低反射性膜を形成できる。例えば、基体がガラスの場合(屈折率 $n=1.52$ )、導電膜の上に、 $n$ (導電膜)/ $n$ (低屈折率膜)の比の値が約 $1.23$ となるような低屈折率膜を形成することによって反射率を最も低減させることができる。反射率の低減には可視光領域において、特に $555\text{nm}$ の光の反射率を低減させることが好ましいが、実用

上は反射外観などを考慮して適宜決定することが好ましい。

【0024】このような2層からなる低反射性導電膜の最外層の低屈折率膜は、 $\text{MgF}_2$ ゾルを含む溶液やシリコンアルコキシドを含む溶液から選ばれる少なくとも1種の溶液を用いて形成した膜が好ましい。屈折率の点では上記材料の内では $\text{MgF}_2$ が最も低く、反射率低減のためには $\text{MgF}_2$ ゾルを含む溶液を用いることが好ましいが、膜の硬度や耐擦傷性の点では $\text{SiO}_2$ を主成分とする膜が好ましい。

【0025】このような低屈折率膜形成用のシリコンアルコキシドを含む溶液としては種々のものが使用できるが、 $\text{Si}(\text{OR})_y \cdot \text{R}'_{4-y}$  ( $y$ は3または4、 $\text{R}$ 、 $\text{R}'$ はアルキル基。)で示されるシリコンアルコキシドまたはその部分加水分解物を含む液が好ましい。シリコンアルコキシドとしては、例えば、シリコンエトキシド、シリコンメトキシド、シリコンイソプロポキシド、シリコンブトキシドなどのモノマー、またはそれらの重合体が好ましい。

【0026】シリコンアルコキシドは、通常アルコール、エステル、エーテルなどに溶解して用いられるが、また、前記溶液に塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フッ酸、またはアンモニア水溶液を添加して加水分解して用いることもできる。溶液中のシリコンアルコキシドの含有量は特に限定されないが、固形分量が多すぎると保存安定性が低下するので溶媒に対して30重量%以下の固形分量で使用する事が好ましい。

【0027】また、低屈折率膜形成用に $\text{MgF}_2$ を使用する場合には、 $\text{MgF}_2$ の微粒子を用い、前記と同様に該微粒子を水や有機溶媒などの溶媒に安定なコロイド粒子として均一に分散させた水性ゾル、またはオルガノゾルして使用する。分散液中の $\text{MgF}_2$ の好ましい濃度はシリコンアルコキシドの場合と同様である。有機溶媒としては前記の有機溶媒が使用できる。

【0028】また、上記の溶液または分散液には、膜の強度を向上させるために、バインダーとして $\text{Zr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Al}$ などのアルコキシドや、これらの部分加水分解物を添加して、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの1種、または2種以上の複合物を $\text{MgF}_2$ や $\text{SiO}_2$ と同時に析出させてもよい。上記溶液または分散液へのこれらのアルコキシドなどの添加量は、シリコンアルコキシドおよび/または $\text{MgF}_2$ に対して0.1~10重量%程度が好ましい。

【0029】さらに、必要により、基体との濡れ性を向上させるために、上記の溶液または分散液に界面活性剤を添加してもよい。添加される界面活性剤としては、例えば、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルエーテル硫酸エステルなどが挙げられる。以上の低屈折率膜形成用溶液または分散液を用い、導電膜形成の場合と同様の方法で導電膜上に低屈折率膜を形成させ

る。

【0030】本発明における低反射性導電膜の形成方法は、多層干渉効果による低反射性の導電膜にも応用できる。反射防止性能を有する多層の低反射性膜の構成としては、例えば、反射防止をしたい光の波長を $\lambda$ として、基体側より、高屈折率層-低屈折率層を光学厚み $\lambda/2 - \lambda/4$ 、または $\lambda/4 - \lambda/4$ で形成した2層の低反射性膜、基体側より中屈折率層-高屈折率層-低屈折率層を光学厚み $\lambda/4 - \lambda/2 - \lambda/4$ で形成した3層の低反射性膜、基体側より低屈折率層-中屈折率層-高屈折率層-低屈折率層を光学厚み $\lambda/2 - \lambda/2 - \lambda/2 - \lambda/4$ で形成した4層の低反射性膜などが典型的な例として知られている。

【0031】以上のように本発明の方法により、 $\text{Ru}$ 金属微粒子を含有する導電膜は、可視光領域全般にわたって吸収を生じるため、コントラストの向上にも寄与する。

#### 【0032】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されない。なお、実施例および比較例における使用割合および%は重量基準である。また、実施例および比較例において得られた膜の評価方法は次のとおりである。

#### 【0033】1) 導電性評価

ローレスタ抵抗測定器(三菱化学製)により膜表面の表面抵抗を測定した。

#### 2) 耐擦傷性

擦傷性測定器(LION社製50-50)により1kg荷重下で、膜表面を50回往復後、その表面の傷付きを目視で判断した。評価基準は以下のとおりとした。

○: 傷が全く付かない

△: 傷が多少付く

×: 一部に膜剥離が生じる

#### 3) 鉛筆硬度

1kg荷重下において、種々の硬度の鉛筆で膜表面を走査し、その後目視により表面に傷が生じ始める鉛筆の硬度を膜の鉛筆硬度と判断した。

#### 【0034】4) 視感反射率

GAMMA分光反射率スペクトル測定器により多層膜の400~700nmでの視感反射率を測定した。

#### 5) 視感透過率

日立製作所製Spectrophotometer U-3500により380~780nmでの視感透過率を測定した。また、得られた金属微粒子の粉体体積抵抗は4端子法により測定し、得られたゾルの平均粒径は大塚電子製レーザー回折式粒径測定装置LPA-3100により測定した。

#### 【0035】例1

三塩化ルテニウム水溶液(固形分10%)に水素化ホウ素ナトリウム液をルテニウムに対して4倍モル添加して

金属ルテニウムを還元析出させた。この金属ルテニウムを充分洗浄した後、100℃で24時間乾燥を行い金属ルテニウム粉末を得た。この金属ルテニウム粉末をサンドミルで20分間粉碎した。このときの液中の金属ルテニウムの平均粒径は89nmであった。その後濃縮を行ない固形分5%の分散液を得た。これをA液とする。

【0036】ケイ酸エチルをエタノールに溶かし塩酸酸性水溶液で加水分解を行なわせ、 $\text{SiO}_2$ 換算で5%となるようにエタノールで調整した。これをB液とする。A液とB液をA液/B液=8/2となるように混合し、その後超音波を1時間照射して混合液を得た。これをC液とする。水：エタノール：メタノール：プロピレングリコールモノメチルエーテルが50：42：5：3からなる溶液を調製した。これをD液とする。C液をD液で固形分が1.0%となるように希釈した。これをE液とする。E液を14インチブラウン管パネル表面にスピコート法で塗布し、180℃で30分間加熱して導電膜を形成させた。

#### 【0037】例2

イソプロピルアルコール：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：ジアセトンアルコールが6：3：1からなる溶液を調製した。これをU1液とする。前記A液をD液で固形分が0.8%となるように希釈し、この液を14インチブラウン管パネル表面にスピン

コート法で塗布し、60℃で10分間乾燥させて導電膜を形成させた。その後、この膜の上にB液をU1液で0.85%に希釈した液をスピコート法で塗布し、160℃で30分間焼成して低反射性導電膜を形成させた。

#### 【0038】例3

塩化スズと塩化アンチモンを $\text{Sn/Sb}=85/15$ となるように混合し、この溶液をアンモニア水でpH10に調整し、50℃に保持した溶液中に添加し、沈殿析出させた。この沈殿物を洗浄、濾別し、100℃で12時間乾燥後650℃で3時間大気中で焼成し、アンチモンドープ酸化スズ微粒子を得た。この微粒子をサンドミルで2時間粉碎した。このときの液中のアンチモンドープ酸化スズ微粒子の平均粒径は65nmであった。その後濃縮を行ない固形分が5%の液を得た。この液をD液で固形分1.2%に希釈し、14インチブラウン管パネル表面にスピコートした。さらにこの膜の上にB液をU1液で0.9%に希釈した液をスピコート法で塗布し、160℃で20分間焼成し2層膜を形成させた。

【0039】以上において例1、例2が実施例で、例3が比較例である。これらの例1～3の導電膜および低反射性導電膜を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0040】

【表1】

例	表面抵抗値 $\Omega/\square$	耐擦傷性	鉛筆硬度	視感反射率 (%)	視感透過率 (%)
1	$7.2 \times 10^2$	○	2H	—	84
2	$1.0 \times 10^2$	○	7H	0.5	84
3	$6.0 \times 10^2$	○	5H	1.4	100

#### 【0041】

【発明の効果】本発明によれば、スプレーまたはスピコートなどの簡便な方法により効率よく優れた導電膜を提供できる。本発明は金属微粒子による導電膜を提供す

るため、電磁波を容易にシールドでき、かつ比較的安価に製造できる。特に、ブラウン管パネルといった大面積の基体に充分適用でき、量産も可能であるため工業的価値は非常に高い。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成11年11月4日（1999.11.4）

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】三塩化ルテニウム水溶液（固形分10%）

に水素化ホウ素ナトリウム液をルテニウムに対して4倍モル添加して金属ルテニウムを還元析出させた。この金属ルテニウムを充分洗浄した後、100℃で24時間乾燥を行い金属ルテニウム粉末を得た。この金属ルテニウム粉末をサンドミルで20分間粉碎した。このときの液中の金属ルテニウムの平均粒径は89nmであった。その後濃縮を行ない固形分5%の分散液を得た。これをA液とする。

・ フロントページの続き

(72)発明者 石関 健二

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 森本 剛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内